

Lichtschutzpraeparat

Patent number: DE957162
Publication date: 1957-01-31
Inventor: BERG DIPL-CHEM DR ALEX; FIEDLER DIPL-CHEM DR HERBERT
Applicant: THOMAE GMBH DR K
Classification:
- **international:**
- **European:** A61K7/42P2F; F28F21/00
Application number: DE1955T010554 19550211
Priority number(s): DE1955T010554 19550211

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE957162

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)



AUSGEGEBEN AM
31. JANUAR 1957.

DEUTSCHES PATENTAMT

PATENTSCHRIFT

Nr. 957 162

KLASSE 30i GRUPPE 10

INTERNAT. KLASSE A 611

T 10554 IVa/30i

Dipl.-Chem. Dr. Alex Berg, Biberach/Riß,
und Dipl.-Chem. Dr. Herbert Fiedler, Biberach/Riß
sind als Erfinder genannt worden

Dr. Karl Thomae Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Biberach/Riß

Lichtschutzpräparat

Patentiert im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland vom 11. Februar 1955 an

Patentanmeldung bekanntgemacht am 2. August 1955

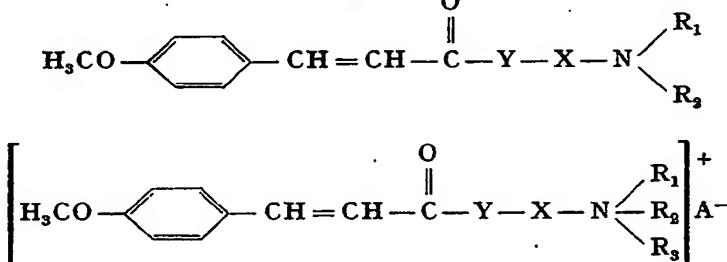
Patenterteilung bekanntgemacht am 10. Januar 1957

Es ist bekannt, daß die p-Methoxyimtsäure zur Herstellung von Lichtschutzpräparaten geeignet ist. Eingesetzt wird sie meist in Form ihres Natrium- oder Kaliumsalzes sowohl in Salben und Cremes als auch in Lotionen. Diese Salze haben jedoch den Nachteil, daß sie verhältnismäßig leicht auskristallisieren, und zwar insbesondere dann, wenn sie in Cremes oder Emulsionen, deren beide Phasen feinst verteilt sind, eingearbeitet werden. Hier erfolgt bereits bei der Lagerung an den Grenzflächen Fett-Wasser Kristall-

bildung, so daß die Bildung eines gleichmäßigen, die erythemerzeugenden Strahlen absorbierenden Films auf der Haut in Frage gestellt ist. Außerdem liegt der pH-Wert solcher Präparate im alkalischen Gebiet, so daß bei ihrer Anwendung auf die Haut unphysiologische Verhältnisse geschaffen werden.

Es wurde nun gefunden, daß basische Ester und Amide der p-Methoxyimtsäure sowie ihre quaternären Salze der allgemeinen Formel

15 bzw.



worin R_1 und R_2 = Alkyl-, Aralkyl- oder Alkanolreste, R_3 = Wasserstoff, Alkyl- oder Aralkylrest, $X = (CH_2)_n$ mit $n = 1-6$, $Y = O, NH, NR_4$, mit R_4 = Alkyl- oder Aralkylrest, A^- = Anion, wie beispielsweise Cl^- , Br^- , J^- , SO_4H^- usw. bedeuten, wegen ihrer günstigen Absorptionsspektren ausgezeichnet wirkende Lichtschutzstoffe darstellen. Auch ihre sonstigen Eigenschaften machen sie zur Herstellung von Lichtschutzpräparaten geeignet. Sie sind nämlich sowohl fett- als auch wasserlöslich, sind physiologisch absolut indifferent und reizlos und haben eine besondere Affinität zu dem Hauteweiß, weshalb sie leicht unter Bildung eines gut haftenden, keine Kristallisierung zeigenden und vor allem längere Zeit wirksamen Films auf der Haut aufziehen. Von besonderem Interesse ist

die Tatsache, daß die genannten Verbindungen der p-Methoxyzimtsäure die Herstellung wirksamer wasserlöslicher Lichtschutzpräparate gestatten, deren pH im sauren Bereich liegt, so daß also bei Anwendung solcher Präparate nicht allein eine die Erythembildung verhütende, sondern gleichzeitig auch eine die Bildung des physiologischen Säuremantels der Haut begünstigende Wirkung erzielt wird. Auch bei der Herstellung von Lichtschutzpräparaten auf Öl- und/oder Fettbasis kommen diese Eigenschaften zur Geltung.

In der folgenden Tabelle sind die Absorptionsmaxima sowie die Extinktionen der gemäß der vorliegenden Erfindung verwendeten Wirkstoffe zusammengestellt.

Absorptionsmaxima und molare Extinktionen der p-Methoxyzimtsäure und einiger ihrer neuen Derivate

	Max. ($m\mu$)	ϵ	
p-Methoxyzimtsäure in NaOH	286 bis 298	21 000	85
Diäthylaminoäthanolester der p-Methoxyzimtsäure	312	23 000	
Diäthylaminoäthylamid der p-Methoxyzimtsäure	295 bis 305	22 600	
Mit Benzylbromid quaternärer Diäthylaminoäthanolester der p-Methoxyzimtsäure	312	29 700	90
Mit Dodecylbromid quaternärer Diäthylaminoäthanolester der p-Methoxyzimtsäure	312	22 720	

Weiterhin wurde gefunden, daß die basischen Ester und Amide der p-Methoxyzimtsäure, insbesondere aber ihre quaternären Salze, nicht nur lichtschützende Eigenschaften besitzen, sondern daß ihnen auch eine gute bakterizide und fungizide Wirkung zukommt. Hierdurch ist es möglich, Lichtschutzpräparate herzustellen, die nicht allein lichtschützend bzw. erythembildend, sondern gleichzeitig auch desodorierend wirken, da sie vermöge ihrer bakteriziden Wirkung die bakterielle Zersetzung des Schweißes und damit die Geruchsbildung verhindern.

Beispielsweise hebt das p-Methoxyzimtsäurediäthylaminoäthylester-brombenzylat das Wachstum von *Staphylococcus aureus* noch in der Verdünnung 1:1000 auf. Die bakteriostatische Wirksamkeit gegenüber *Staph. aur.* und *Bacillus subtilis* tritt noch in einer Verdünnung von 1:5000 auf. Eine 0,5%ige Lösung wirkt bereits nach 5 Minuten dauernder Einwirkungszeit abtötend auf *Bac. subt.* Gegen *Epidermophyton Kaufmann-Wolff* ist die Substanz in einer Konzentration von 2% gut wirksam.

p-Methoxyzimtsäurediäthylaminoäthylester-bromdodecylat hemmt das Wachstum von *Staph. aur* noch in Verdünnung von 1:12 500; bei *Bac. subt.* wird noch in einer Verdünnung von 1:25 000 das Wachstum unterdrückt. *Epidermoph. K. W.* wächst in in-vitro-Ver suchen bei einer Konzentration von 1:1000 nicht mehr.

Die obengenannten Wirkstoffe werden in Konzentrationen von 1 bis 10%, vorzugsweise 3%, in üblicher Weise in Salben, Cremes, Lotions oder Pudern eingearbeitet.

Für die Herstellung von wasserhaltigen Lichtschutzpräparaten ist es von Vorteil, Filmbildner und/oder

Verdickungsmittel mit einzuarbeiten. Als filmbildend und gleichzeitig verdickend wirkende Stoffe können unter anderem zugesetzt werden Polyvinylpyrrolidon, die Natriumsalze von Polycarbonsäuren, Methyl- oder Äthylcellulose, Alginäure bzw. deren Derivate, Polyoxyäthylensorbitanderivate, Wollfett und Wollfettderivate usw. Ebenso können Lösungsmittel verwendet werden, wie z. B. Polyvinylpyrrolidon, Natriumlaurylsulfat oder ähnliche Verbindungen, und bevorzugt die Ester der p-Methoxyzimtsäure mit aliphatischen Alkoholen mit 3 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 3 bis 7 C-Atomen, die vor allem in Lichtschutzpräparaten auf Öl- oder Fettbasis ausgezeichnet lösungsvermittelnd wirken und damit für eine bessere Verteilung der wirksamen Lichtschutzstoffe auf der Haut sorgen.

Den Lichtschutzpräparaten der vorliegenden Erfindung kann durch Zusatz geeigneter Wirkstoffe auch eine pigmentfördernde Wirkung verliehen werden. Hierzu eignen sich z. B. Ascorbinsäure und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren, insbesondere Linol- und Linolensäure oder Arachidonsäure, ferner Furocumarine, Dioxyphenyläthylamine bzw. deren Derivate oder solche Wirkstoffe, denen eine Förderung der Hautpigmentierung nachgesagt wird, bzw. andere geeignete sauerstoffaktivierende Mittel.

Selbstverständlich können den Präparaten in üblicher Weise hautverträgliche bzw. reizlose ätherische Öle, Parfümölkompositionen oder andere geruchgebende Substanzen beigemischt werden.

Die gemäß der vorliegenden Erfindung als Wirkstoffe für Lichtschutzpräparate verwendeten basischen Amide

der p-Methoxyimtsäure sowie die quaternären Salze der basischen Ester und Amide der p-Methoxyimtsäure sind neue Verbindungen. Die Herstellung der basisch substituierten p-Methoxyimtsäureester bzw.

-amide erfolgt nach bekannten Methoden, z. B. durch Umsetzung von p-Methoxyimtsäurehalogenid mit Dialkylaminoalkohol bzw. Dialkylaminoalkylamin und gewünschtenfalls Quaternisierung der erhaltenen Ami-noverbindungen. Auch die Umesterung von p-Methoxyimtsäureestern mit basischen Alkoholen ist ein Weg zur Darstellung der gewünschten Ester. Für die Herstellung der Verbindungen wird hiermit kein Schutz begehrte.

Im folgenden werden einige Beispiele für Lichtschutzmittel gemäß der vorliegenden Erfindung gegeben:

Beispiel 1

Wasserlösliches Mittel

20	Lichtschutzstoff gemäß Beschreibung	3,0 g
	Polyoxyäthylensorbitanmonooleat ..	2,0 g
	Methylzellulose	0,5 g
	Alkohol	15,0 g
	Wasser	ad 100,0 g

Beispiel 2

Öl-in-Wasser-Emulsion

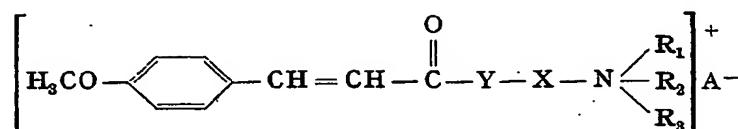
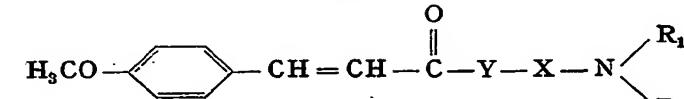
30	Lichtschutzstoff gemäß Beschreibung	3,0 g
	Cetylalkohol	12,5 g
	Bienenwachs weiß	3,5 g
	Propylenglykol	20,0 g
	Natriumlaurylsulfat	2,0 g
	Sorbitol	5,0 g
	Wasser	ad 100,0 g

Beispiel 3

Wasser-in-Öl-Emulsion

40	Lichtschutzstoff gemäß Beschreibung	3,0 g
	Wollfetsalbengrundlage	32,0 g

bzw.:



55 worin R_1 und R_2 = Alkyl-, Aralkyl- oder Alkonolreste, R_3 = Wasserstoff, Alkyl- oder Aralkylrest, $\text{X} = (\text{CH}_2)_n$ mit $n = 1-6$, $\text{Y} = \text{O}$, NH , NR_4 , mit R_4 = Alkyl- oder Aralkylrest, A^- = Anion, wie beispielsweise Cl^- , Br^- , J^- , $\text{SO}_4^{\text{2-}}$ usw. bedeuten.

60 2. Lichtschutzpräparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 1 bis 10% des Wirkstoffes enthält.

Wollwachs	4,0 g
Bienenwachs weiß	5,0 g
Paraffinöl mittelviskos	17,0 g
Wasser	ad 100,0 g

65

Beispiel 4

Öl

Lichtschutzstoff gemäß Beschreibung	2,0 g
p-Methoxyimtsäurereisopropylester	3,0 g
Spermöl	5,0 g
Leinöl	2,0 g
Olivenöl	30,0 g
Paraffinöl	ad 100,0 g

70

75

Beispiel 5

Salbe

Lichtschutzstoff gemäß Beschreibung	3,0 g
Cetylalkohol	7,0 g
Bienenwachs weiß	4,0 g
Sorbitol	8,0 g
Vaseline weiß	ad 100,0 g

80

85

Beispiel 6

Puder

Lichtschutzstoff gemäß Beschreibung	2,0 g
Zinkoxyd	5,0 g
Titandioxyd	20,0 g
Talkum	ad 100,0 g

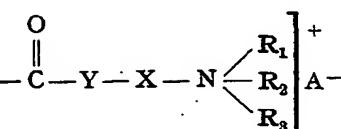
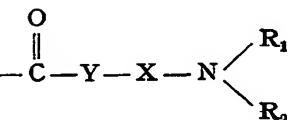
90

95

PATENTANSPRÜCHE:

1. Lichtschutzpräparat, gekennzeichnet durch einen Gehalt an basischen Estern oder Amiden der p-Methoxyimtsäure oder ihrer tertiären oder quaternären Salze der allgemeinen Formel

100



115

3. Lichtschutzpräparat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es außer den genannten Wirkstoffen filmbildende und/oder verdickende Mittel, wie Polyvinylpyrrolidon, Natriumsalze der Polycarbonsäuren, Methyl- oder Äthylcellulose, Alginäure bzw. deren Derivate, Polyole, wie Glycerin, Sorbit bzw. deren Derivate, insbesondere Polyoxyäthylen, Sorbitanderivate, Wollfett und Wollfettderivate usw., und lösungsvermittelnde

120

125

Stoffe, wie Polyvinylpyrrolidon, Natriumlaurylsulfat oder ähnliche Verbindungen, und insbesondere Ester der p-Methoxyzimtsäure mit aliphatischen ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 3 bis 18 Kohlenstoffatomen und insbesondere mit

5 3 bis 7 Kohlenstoffatomen enthält.

4. Lichtschutzpräparat nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß es pigmentfördernde Wirkstoffe, wie z. B. Ascorbinsäure bzw. deren

10 Derivate, mehrfach ungesättigte Fettsäuren, Furo-

cumarine, Dioxypyrenyläthylamine bzw. deren Derivate oder andere geeignete Sauerstoffaktivatoren, die die natürliche Hautpigmentierung fördern, sowie ätherische Öle, Parfümölkompositionen oder andere geruchgebende Substanzen

15

5. Lichtschutzpräparat nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile in üblicher Weise zu Salben, Cremes, Ölen, Emulsionen, Lotionen oder Puder verarbeitet sind.

20

⊕ 609 577/397 7.56
(609 777 1.57)